



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 08 805 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
H 01 M 4/70
H 01 M 4/48
H 01 M 4/58
H 01 M 4/60
H 01 M 10/04
H 01 M 10/38

②1 Aktenzeichen: P 41 08 805.0
②2 Anmeldetag: 18. 3. 91
④3 Offenlegungstag: 26. 9. 91

DE 41 08 805 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

19.03.90 JP P 2-070648 19.03.90 JP P 2-070649
19.03.90 JP P 2-070650

⑦1 Anmelder:

Bridgestone Corp., Tokio/Tokyo, JP; Seiko Electric
Components Ltd., Sendai, Miyagi, JP

⑦4 Vertreter:

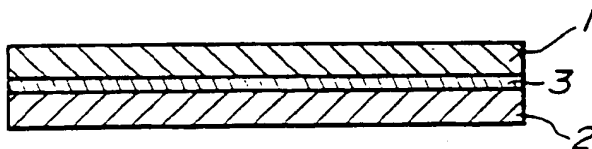
ter Meer, N., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Müller, F.,
Dipl.-Ing., 8000 München; Steinmeister, H.,
Dipl.-Ing.; Wiebusch, M., 4800 Bielefeld; Urner, P.,
Dipl.-Phys. Ing.(grad.), Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:

Daifuku, Hideharu, Akishima, Tokio/Tokyo, JP;
Ogino, Takao, Tokorozawa, Saitama, JP; Ogawa,
Masao, Kawagoe, Saitama, JP; Kawagoe, Takahiro,
Tokorozawa, Saitama, JP; Harada, Toyoo; Shinoda,
Isamu, Sendai, Miyagi, JP

⑤4 Sekundärbatterie

⑤7 Es wird eine Sekundärbatterie beschrieben, mit einer
positiven Elektrode (14), einer negativen Elektrode (17) und
einem Elektrolyten, die bezüglich ihrer Entladungswirksam-
keit dadurch verbessert ist, daß die positive Elektrode aus
einem zusammengesetzten Elektrodenmaterial, umfassend
eine Schicht (11) aus einem leitenden organischen Polymer
und einer darauf angeordneten Schicht (12) aus einem
entladbaren Metalloxid und/oder Metallchalkogenid aufge-
baut ist.



DE 41 08 805 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Sekundärbatterien oder Sekundärelemente mit leitenden organischen Polymeren und/oder entladbaren Metalloxiden oder Metallchalkogeniden als aktivem Material der positiven Elektrode.

Bisher wurden leitende organische Polymere, wie Polyanilin, Polypyrrol, Polyacetylen und Polythiophen, als Elektrodenmaterialien für Batterien verwendet, da sie ein leichtes Gewicht aufweisen, flexibel sind und eine Oxidations-Reduktionsfunktion besitzen. Sekundärbatterien, die solche Polymere als aktive Materialien für deren Elektroden eingebaut haben, sind bekannt dafür, daß sie eine verbesserte Ladungs/Entladungswirksamkeit und eine hohe Energiedichte besitzen. Insbesondere zeigt das Polyanilin eine verbesserte Lebensdauer und eine verbesserte Selbstentladung im Vergleich zu den anderen leitenden organischen Polymeren. Im Handel sind verschiedene Batterien erhältlich, bei denen Polyanilin als aktives Material für die positive Elektrode verwendet wird.

Jedoch leiden Batterien mit Polyanilin als aktivem Material für die positive Elektrode an manchen Problemen, die für die praktische Anwendung beseitigt werden müssen.

In Einklang mit dem jüngsten Trend dafür, daß elektrische Geräte schnurlos und digital ausgelegt sein sollten, ist eine erweiterte Ausstattung notwendig, um digitale Signale zu erzeugen und zu übertragen. Kleine Batterien, die oftmals als Energielieferant zum Erzeugen und Übertragen digitaler Signale verwendet werden müssen, müssen einen guten Pulsentladungsmodus aufweisen. Jedoch können Batterien bei Verwendung von Polyanilin oder leitenden organischen Polymeren als aktives Material für deren positive Elektrode nicht immer eine befriedigende Pulsentladung haben aus dem Grund, daß die leitenden organischen Polymere keine so hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen und auch manchmal aus Gründen, die mit der Batterieanordnung zusammenhängen.

Diese Batterien können während dem Normalbetrieb der elektrischen Ausstattung, die mit den Batterien geladen wird, eine genügende Entladungskapazität aufrechterhalten. Oftmals ist es so, daß die Ausstattung für einen langen Zeitraum vor der Auslieferung an den Konsumenten gelagert wird. Dann wird die Batterie während der Lagerung im Warenhaus sich spontan entladen. Dies führt zur Möglichkeit, daß nach der Auslieferung an den Konsumenten die Batterie nach dem Einsatz des Geräts nicht genügend Elektrizität abgeben kann.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Schaffung einer neuen und verbesserten Sekundärbatterie mit einem aktiven Material für die positive Elektrode in Form eines leitenden organischen Polymers, die eine zufriedenstellende Anfangs-Entladungskapazität und zufriedenstellende Pulsentladungseigenschaften aufweist und daher vorteilhaft auf verschiedene Arten elektrischer Geräte anwendbar ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Schaffung einer Sekundärbatterie, die nach Langzeitlagerung bei der darauffolgenden Verwendung eine wirksame Entladung zur Verfügung stellt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Schaltung einer Sekundärbatterie mit einer verbesserten Lebensdauer.

Die Erfinder haben überraschenderweise festgestellt, daß eine Sekundärbatterie mit zufriedenstellender Anfangs-Entladungskapazität und zufriedenstellenden Pulsentladungseigenschaften erhalten wird durch Verwendung einer positiven Elektrode, umfassend ein erstes Elektrodenmaterial aus einem leitenden organischen Polymer, typischerweise Polyanilin, und einem zweiten Elektrodenmaterial, das ein entladbares Metalloxid und/oder Metallchalkogenid enthält, die übereinander angeordnet und miteinander verbunden sind.

Eine Sekundärbatterie, bei der eine positive Elektrode in Form eines Blatts aus einem leitenden organischen Polymeren verwendet wird, das teilweise oder insgesamt mit einer Klebemittelzusammensetzung imprägniert ist, die eine Klebemittelbasis und ein entladbares Metalloxid und/oder Metallchalkogenid umfaßt, das darin eingemischt ist, zeigt eine weitgehend verbesserte Anfangs-Entladungskapazität (anfängliche Entladungskapazität) aufgrund des synergistischen Effekts zwischen dem leitenden organischen Polymer und dem entladbaren Metalloxid und/oder Metallchalkogenid in der positiven Elektrode. Dabei zeigt die Batterie, die in einem elektrischen Gerät eingebaut und gelagert wird, für eine verlängerte Zeitdauer eine genügende Entladung nach der ersten Verwendung. Beim zweiten und nachfolgenden Lade/Entladebetrieb kann das leitende organische Polymer seine Funktion als aktives Material zeigen und dabei sicherstellen, daß die Batterie einen stabilen Lade/Entladebetrieb für eine verlängerte Gebrauchszeit hat.

Im Stand der Technik sind Batterien bekannt, bei denen Verbundmaterialien verwendet werden, umfassend ein leitendes organisches Polymer und ein anorganisches Oxid oder anorganische Chalkogenide als positive Elektrode (japanische Patentanmeldung Kokai Nr. 1 02 162/1988 und 2 02 858/1988). Diese Batterien sind so gebaut, daß Batterieeigenschaften, wie Zyklus-Lebensdauer, flache Entladungsspannung und Wiederherstellung nach Überladung verbessert werden. Diese verwenden positive Elektroden, die durch Mischen des leitenden organischen Polymers und Metalloxid oder Metallchalkogenid in Pulverform, Zugabe eines Fluorharzbindemittels und anschließendem Formen der Zusammensetzung hergestellt werden. Diese positiven Elektroden zeigen jedoch unerwünschterweise eine ungenügende Anfangs-Entladungskapazität, da das leitende organische Polymer und das Metalloxid oder Chalkogenid für die Stromsammlung weniger wirksam sind und die Zugabe des Bindemittels und der leitenden Hilfsmittel zu einem Verlust der Entladungskapazität führt.

Im Gegensatz hierzu wird die erfindungsgemäße positive Elektrode hergestellt durch teilweises oder vollständiges Imprägnieren eines Blattes oder Bandes eines leitenden organischen Polymers mit einer Klebemittelzusammensetzung, umfassend ein entladbares Metalloxid und/oder Metallchalkogenid zur Bildung eines Verbundmaterials aus dem leitenden organischen Polymer und dem Metalloxid und/oder Chalkogenid. Da das leitende organische Polymer eine Fibrillenstruktur aufweist, ist dieses Verbundmaterial oder diese Elektrode von einer Struktur, wobei das Metalloxid und/oder Chalkogenid Hohlräume in dem leitenden organischen Polymer auffüllt. Das Verbundmaterial ist insgesamt nicht nur wirksam für die Stromsammlung, sondern auch für die Erhöhung der Anfangs-Entladungskapazität, ohne die Entladungskapazität des leitenden organischen Polyme-

ren zu zerstören.

Weiterhin haben die Erfinder überraschenderweise festgestellt, daß in Verbindung mit einer Batterie, die Polyanilin oder ein leitendes organisches Polymer als aktives Material für die positive Elektrode eingebaut hat, ein leitender Klebstoff, enthaltend ein Metalloxid und/oder Metallchalkogenid, das selbst entladbar ist, ein wirksames Mittel darstellt, um die positive Elektrode an einem Gehäuse für die positive Elektrode oder einen Stromsammelner zu befestigen, wodurch die Pulsentladungseigenschaften der Batterie verbessert werden.

Darüber hinaus haben die Erfinder festgestellt, daß die Zykluslebensdauer oder Lebensdauer beträchtlich erhöht wird durch Imprägnieren einer Elektrodenmaterialschiicht aus einem entladbaren Metalloxid und/oder Metallchalkogenid, und zwar teilweise oder vollständig, mit einem Klebemittel, umfassend ein leitendes organisches Polymer, und daß die Zykluslebensdauer auf ähnliche Weise erhöht wird durch Befestigen einer Schicht eines Elektrodenmaterials aus einem entladbaren Metalloxid und/oder Metallchalkogenid an einem Gehäuse für das positive Material oder einem Stromsammelner mit einem das leitende organische Polymer umfassenden Klebemittel.

Kurz gesagt ist die Erfindung auf eine sekundäre Ladungs/Entladungszelle oder Batterie gerichtet, umfassend eine positive Elektrode, einen positiven Stromsammelner, eine negative Elektrode und einen Elektrolyten, die in einem Paar zusammenpassender positiver und negativer Gehäuse eingebaut sind. Nach einem ersten Gesichtspunkt umfaßt die positive Elektrode ein zusammengesetztes Elektrodenmaterial mit Laminatstruktur einschließlich einer ersten Elektrodenmaterialschiicht aus einem elektrisch leitenden organischen Polymer und einer zweiten Elektrodenmaterialschiicht, enthaltend ein entladbares Metalloxid und/oder Metallchalkogenid, die übereinander angeordnet sind.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform sind die erste und zweite Schicht des Elektrodenmaterials durch ein Kohlenstoff enthaltendes leitendes Klebemittel verbunden. Die Schicht des ersten Elektrodenmaterials ist auf der Seite eines positiven Gehäuses oder eines positiven Stromsammlers aufgebracht. Die positive Elektrode ist an das positive Gehäuse oder an den positiven Stromsammelner mit einem leitenden Kohlenstoff enthaltenden Klebemittel befestigt.

Die Sekundärbatterie gemäß diesem ersten Gesichtspunkt ist bezüglich ihrer Anfangs-Entladungskapazität und Pulsentladungseigenschaft weitgehend verbessert. Selbst wenn sie für lange Zeit in einem elektrischen Gerät eingebaut aufbewahrt wird, liefert sie bei ihrer Verwendung eine befriedigende Elektrizitätsmenge und anschließend einen stabilen Ladungs/Entladungsbetrieb. Aufgrund ihrer verbesserten Pulsentladung ist diese Batterie auch vorteilhaft als Energielieferant für elektrische Geräte oder Anwendungen einsetzbar, die für die Erzeugung und Übertragung digitaler Signale erforderlich sind.

Gemäß einem zweiten Gesichtspunkt der Erfindung umfaßt die positive Elektrode eine Schicht eines Elektrodenmaterials aus einem leitenden organischen Polymer, das teilweise oder vollständig mit einem Klebemittel imprägniert ist, das ein entladbares Metalloxid und/oder Metallchalkogenid enthält. Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist die positive Elektrode an ein positives Gehäuse oder einen positiven Stromsammelner mit einem Kohlenstoff enthaltenden leitenden Klebemittel befestigt.

Die Sekundärbatterie nach dem zweiten Gesichtspunkt der Erfindung weist eine solch hohe anfängliche Entladungskapazität auf, daß selbst nach Lagerung in eingebautem Zustand in einem elektrischen Gerät sie eine zufriedenstellende Elektrizitätsmenge bei Verwendung liefern kann und danach ein stabiler Ladungs/Entladungsbetrieb fortsetzbar ist.

Gemäß einem dritten Gesichtspunkt der Erfindung umfaßt die positive Elektrode eine Schicht eines Elektrodenmaterials aus einem leitenden organischen Polymer, die an ein positives Gehäuse oder einen positiven Stromsammelner mittels eines ein entladbares Metalloxid und/oder Metallchalkogenid enthaltenden Klebemittels befestigt ist.

Die Sekundärbatterie nach diesem dritten Gesichtspunkt besitzt eine hohe Energiedichte, ausgezeichnete Ladungs/Entladungseigenschaften sowie eine ausgezeichnete Pulsentladung und ist bezüglich ihrer Anfangs-Entladungskapazität weitgehend verbessert durch das Metalloxid und/oder Metallchalkogenid in dem leitenden Klebemittel. Diese verbesserten Eigenschaften erlauben es, die Batterie als Energieversorgung für elektrische Geräte oder Anwendungen einzusetzen, die erforderlich sind, um digitale Signale zu erzeugen und zu übertragen.

Gemäß einem vierten Gesichtspunkt der Erfindung umfaßt die positive Elektrode eine Schicht eines Elektrodenmaterials, basierend auf einem entladbaren Metalloxid und/oder Metallchalkogenid, die teilweise oder vollständig mit einem ein leitendes organisches Polymer enthaltenden Klebemittel imprägniert ist.

Gemäß einem fünften Gesichtspunkt der Erfindung umfaßt die positive Elektrode eine Schicht eines Elektrodenmaterials, basierend auf einem entladbaren Metalloxid und/oder Metallchalkogenid, die an ein positives Gehäuse oder an einen positiven Stromsammelner mit einem ein leitendes organisches Polymer enthaltenden Klebemittel befestigt ist.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnungen näher erläutert, in der zeigen:

Fig. 1 bis 3 Querschnittsansichten exemplarischer Strukturen der positiven Elektrode für die Verwendung in einer Sekundärbatterie gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung;

Fig. 4, 5, 6 und 7 Querschnittsansichten von Sekundärbatterien gemäß verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung.

Erste Ausführungsform

Die Sekundärbatterie nach dem ersten Gesichtspunkt der Erfindung schließt eine positive Elektrode ein, umfassend ein zusammengesetztes Elektrodenmaterial mit Laminatstruktur mit einer ersten Schicht eines Elektrodenmaterials aus einem leitenden organischen Polymer und einer zweiten Schicht eines Elektrodenmate-

rials enthaltend ein entladbares Metalloxid und/oder Metallchalkogenid, die übereinander angeordnet sind.

Die Auswahl des leitenden organischen Polymers ist nicht besonders eingeschränkt und es kann ausgewählt werden aus verschiedenen leitenden Polymeren, einschließlich Polyanilin, Polyacetylen, Polypyrrol, Polythiophen, Poly-para-phenylen, Polyazinen und deren Derivate, wobei Polyanilin bevorzugt ist. Beispiele des Polyanilins umfassen deren chemische Polyaniline, hergestellt durch chemische oxidative Polymerisation unter Verwendung von Oxidationsmitteln, wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, FeCl_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und KMnO_4 ebenso wie elektrochemische Polyaniline, hergestellt durch elektrolytische oxidative Polymerisation. Bevorzugt sind elektrochemische Polyaniline, die üblicherweise hergestellt werden durch Polymerisation in einer elektrolytischen Polymerisationslösung, enthaltend Anilin in einer Konzentration von 0,01 bis 5 Mol/l, vorzugsweise 0,5 bis 3 Mol/l, und eine Säure in einer Konzentration von 0,02 bis 10 Mol/l, vorzugsweise 1 bis 6 Mol/l. Die hierbei verwendete Säure kann Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure, Borfluorsäure oder Essigsäure sein, wobei Perchlorsäure, Borfluorsäure und Schwefelsäure bevorzugt sind.

Das leitende organische Polymer, aus dem die erste Schicht des Elektrodenmaterials gebildet ist, liegt vorzugsweise in Blattform vor. Der elektrische Polymerisationsprozeß ist auch in dieser Beziehung vorteilhaft, da das leitende organische Polymer polymerisiert und in Blattform aufgebracht werden kann, wodurch sich eine einfache Herstellung der positiven Elektroden ergibt.

Das entladbare Metalloxid und Metallchalkogenid, aus denen das zweite Elektrodenmaterial gebildet wird, unterliegen keiner besonderen Beschränkung, werden jedoch vorzugsweise aus folgenden Gruppen ausgewählt.

Beispiele für Metalloxide umfassen Oxide und zusammengesetzte Oxide von Metallen, wie Mn, V, Cr, Mo, Nb, W, Ti, Fe, Co und Cu, beispielsweise MnO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} , Cr_2O_5 , Cr_3O_8 , MoO_3 , WO_2 , CuO , FeV_3O_8 , LiCoO_2 und LiNiO_2 . Die Oxide können zusammengesetzte Oxide sein, d. h. Oxide, die mit Li oder ähnlichen Metallen dotiert sind, und schließen amorphe Oxide ein. Beispiele für Metallchalkogenide umfassen Chalkogenide von Metallen, wie Mo, Ti, Nb, V, Cr, Cu, Fe und Co, beispielsweise MoS_2 , TiS_2 , NbS_2 , NbSe_3 , VS_2 , VSe_2 , CrS_2 , CuS , FeS_2 und CoS_2 . Auch die Chalkogenide können mit Li oder ähnlichen Metallen dotiert sein und schließen amorphe Chalkogenide ein.

Das Verhältnis des leitenden organischen Polymers in der Schicht des ersten Elektrodenmaterials zu Metalloxid und/oder Metallchalkogenid in der Schicht des zweiten Elektrodenmaterials unterliegt keiner besonderen Beschränkung, liegt jedoch vorzugsweise im Bereich von 100 : 5 bis 1 : 10, insbesondere von 10 : 1 bis 2 : 5.

Bei der Sekundärbatterie nach dem ersten Gesichtspunkt der Erfindung ist die positive Elektrode ein Laminat, umfassend eine Schicht eines ersten Elektrodenmaterials aus einem leitenden organischen Polymer und eine Schicht eines zweiten Elektrodenmaterials, enthaltend das Metalloxid und/oder Chalkogenid. Die Elektrode mit Laminatstruktur ist durch jedes gewünschte Verfahren herstellbar, typischerweise mittels Ausbildung des ersten Elektrodenmaterials oder leitenden organischen Polymers in Blattform, Ausbilden des zweiten Elektrodenmaterials oder Metalloxids und/oder Chalkogenids in Blattform und Verbinden der Schichten 1 und 2 des ersten und zweiten Elektrodenmaterials mit einem leitenden Klebemittel 3 zu einer in Fig. 1 gezeigten Laminatform. Das hierbei gebildete Blatt bedeutet, daß das Elektrodenmaterial im allgemeinen eine flache Form hat, die für Batterieelektroden verwendbar ist und daher eine Plättchen- und Pelettform einschließt (plate and pellet shapes). Eine alternative Struktur wird in Fig. 2 in Form einer integrierten Dreischichtstruktur gezeigt, wobei eine Schicht des zweiten Elektrodenmaterials oder Metalloxids und/oder Chalkogenids 2 zwischen einem Schichtpaar des ersten Elektrodenmaterials oder leitenden organischen Polymers 1 über leitende Klebemittelschichten 3 sandwichartig angeordnet ist. Fig. 3 zeigt eine integrierte Vierschichtstruktur, wobei zwei Blätter des ersten Elektrodenmaterials 1 und zwei Blätter des zweiten Elektrodenmaterials 2 alternierend über drei leitende Klebemittelschichten 3 übereinander angeordnet sind. Mehrschichtstrukturen mit fünf oder mehr Schichten sind ebenfalls annehmbar.

Das blattförmige Elektrodenmaterial aus dem leitenden organischen Polymer ist direkt aus dem elektrolytischen Polymerisationsprozeß erhältlich, wobei das leitende organische Polymer polymerisiert und in Blattform erhalten wird. Falls jedoch das leitende organische Polymer nicht in Blattform erhältlich ist, läßt es sich in verformbaren Formen einschließlich Pulverform, Granulatform und Faserform herstellen. Anschließend wird es in Blätter durch Vermischen mit 1 bis 50 Gew.-Teilen eines leitenden Pulvers, wie Ruß, Acetylenruß, sowie Graphit, und 1 bis 50 Gew.-Teilen eines Bindemittels, wie pulverförmigem Fluorharz, pro 100 Gew.-Teile des leitenden organischen Polymers, Pressen der Mischung, Verkneten der Mischung mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel und Walzen der Mischung in Blätter mit nachfolgendem Trocknen geformt. Das blattförmige Elektrodenmaterial, enthaltend das Metalloxid und/oder Chalkogenid ist auch erhältlich durch Herstellen des Metalloxids und/oder Chalkogenids in verformbarer Form und durch Formen mit einer ähnlichen Verfahrensweise. Das Verfahren zum Formen des Elektrodenmaterials unterliegt keiner Beschränkung.

Das leitende Klebemittel zum Verbinden der zwei Typen von Elektrodenmaterialien miteinander unterliegt keiner besonderen Beschränkung, es ist jedoch bevorzugt, daß die leitenden Klebemittelzusammensetzungen ein in einer Klebemittelbasis dispergiertes leitendes Pulver enthalten. Das leitende Pulver umfaßt Ruß, Graphit, Acetylenruß, leitende Polymere und Metallteilchen. Die Klebemittelbasis umfaßt Polyacrylsäure, Polyacrylate, Copolymere von Acrylsäure und Acrylaten, carboxymodifizierten Styrol-Butadien-Kautschuk, Polychloropren, carboxymodifizierten Polychloropren, Polyisobutyren, Ethylen-Propylen-Copolymere (EPT oder EPDM), Carboxymethylcellulose (CMC), Epoxiharze, Fluorharze und Stärke. Diese leitende Klebemittelzusammensetzung wird im folgenden als leitendes Klebemittel A bezeichnet. Oftmals enthält das leitende Klebemittel A 30 bis 300, vorzugsweise 50 bis 200 Gew.-Teile des leitenden Pulvers, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Klebemittelbasis.

Zusätzlich zur positiven Elektrode umfaßt die Sekundärbatterie gemäß der Erfindung eine negative Elektrode, einen Elektrolyten und gegebenenfalls einen Separator. Die erfindungsgemäße Sekundärbatterie unterliegt bezüglich der Konfiguration keiner besonderen Beschränkung. Wenn die Batterie vom Münz- oder Knopftyp einschließlich eines Paares zueinander passender positiver und negativer Gehäuse ist, ist es wichtig, die positive

Elektrode gut an dem positiven Gehäuse oder positiven Stromsammel zu befestigen, um eine gute elektrische Leitung zu gewährleisten. Bei einigen bevorzugten Verfahrensweisen wird die positive Elektrode in einem metallischen Stromsammel angeordnet, der anschließend an ein positives Gehäuse punktgeschweißt wird, oder die positive Elektrode ist mit einer inneren Fläche mittels eines leitenden Klebemittels an einem positiven Gehäuse befestigt. In diesem Fall kann irgendein gewünschtes Klebemittel verwendet werden, solange es leitend ist. Vorzugsweise wird das vorstehend definierte leitende Klebemittel A zum Befestigen der positiven Elektrode in der Sekundärbatterie nach dem ersten Gesichtspunkt der Erfindung verwendet.

Vorzugsweise werden positive Bauteile, wie das positive Gehäuse und der positive Stromsammel, die in direktem oder indirektem Kontakt mit dem aktiven Material der positiven Elektrode stehen, aus korrosionsfestem leitendem Material hergestellt. Hierbei wird aufgrund seiner Korrosionsbeständigkeit und Kosten rostfreier Stahl unter anderen Materialien bevorzugt. Insbesondere sind rostfreie Austenit- und Ferritstähle bevorzugt.

Für die positive Elektrodenstruktur gemäß Fig. 1 wird eine erfindungsgemäße Sekundärbatterie aufgebaut durch Anordnen der positiven Elektrode derart, daß die Schicht des ersten Elektrodenmaterials 1 auf der Seite des positiven Gehäuses liegt und die Schicht des zweiten Elektrodenmaterials 2 der negativen Elektrode gegenüberliegt. Insbesondere wird die positive Elektrode so angeordnet, daß die Schicht mit dem leitenden organischen Polymer auf der Seite des positiven Gehäuses im Falle von Münz- oder Knopfzellen liegt und angrenzend an den positiven Stromsammel im Falle von zylindrischen Batterien. Mit solchen Anordnungen werden bessere Ergebnisse erhalten.

Zweite Ausführungsform

Gemäß der zweiten Ausführungsform umfaßt die positive Elektrode eine Schicht eines Elektrodenmaterials aus einem leitenden organischen Polymer, das teilweise oder vollständig mit einem ein entladbares Metalloxid und/oder Metallchalkogenid enthaltenden Klebemittel imprägniert ist.

Das hierbei zu verwendende leitende organische Polymer kann aus den Polymeren ausgewählt werden, die für die erste Ausführungsform Verwendung finden, wobei Polyanilin mit Fibrillen- oder Faserstruktur bevorzugt ist. Auch die Metalloxide und Chalkogenide sind wie bei der ersten Ausführungsform auswählbar.

Das Ausmaß, in dem das leitende organische Polymer mit dem Metalloxid und/oder Chalkogenid imprägniert wird, unterliegt keiner besonderen Beschränkung, obwohl das Verhältnis des leitenden organischen Polymers zu Metalloxid und/oder Chalkogenid vorzugsweise im Bereich von 20 : 1 bis 1 : 3 liegt. Ein unterhalb dieses Bereichs liegendes Verhältnis von Metalloxid und/oder Chalkogenid ist dabei zu niedrig, um den gewünschten Mehrfacheffekt zu erzielen. Ein höheres Verhältnis von Metalloxid und/oder Chalkogenid würde nachteilig die Bindungskraft der Klebemittelzusammensetzung beeinflussen oder das Volumen des leitenden organischen Polymers verringern.

Die positive Elektrode in der Schichtform wird hergestellt durch teilweises oder vollständiges Imprägnieren eines Blattes aus dem leitenden organischen Polymer mit einer Klebemittelzusammensetzung, enthaltend das entladbare Metalloxid und/oder Metallchalkogenid und vorzugsweise ein leitendes Mittel.

Insbesondere wird die Klebemittelzusammensetzung (im folgenden als leitendes Klebemittel B bezeichnet) hergestellt durch Verwendung des Metalloxids und/oder Metallchalkogenids in dispergierbarer Form, wie Pulver- und Granulatform, Vermischen mit einem leitenden Mittel oder Agens (beispielsweise Ruß, Graphit, Acetylenruß, leitenden Polymeren und Metallteilchen) und einer Klebemittelbasis (beispielsweise Polyacrylsäure, Polyacrylate, Copolymere von Acrylsäure und Acrylaten, carboxymodifizierter Styrol-Butadien-Kautschuk, Polychloropren, carboxymodifiziertes Polychloropren, Polyisobutyren, EPDM, CMC, Epoxyharze, Fluorharze und Stärke) und Dispergieren der Mischung in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel. Anschließend werden Blätter des leitenden organischen Polymers vollständig oder teilweise mit dem leitenden Klebemittel B imprägniert.

Oftmals enthält das leitende Klebemittel B etwa 50 bis 1000, vorzugsweise etwa 200 bis 700, Gew.-Teile des Metalloxids und/oder Chalkogenids und etwa 30 bis 500, vorzugsweise etwa 50 bis 200, Gew.-Teile des leitenden Mittels, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Klebemittelbasis. Das leitende Mittel und das Metalloxid und/oder Chalkogenid können in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 1000 bis etwa 1 : 2 vorliegen.

Das leitende Klebemittel B kann entweder wäßrig oder nicht-wäßrig sein. Es ist bevorzugt, die nicht-wäßrige oder wäßrige Komponente mittels Vakuum oder Erhitzen nach der Imprägnierung zu entfernen. Die positive Elektrode ist blattförmig mit einer bevorzugten Dicke von etwa 0,1 bis etwa 5 mm.

Vorzugsweise wird diese positive Elektrode an ein positives Gehäuse oder einen Stromsammel mittels eines leitenden Klebemittels A befestigt.

Dritte Ausführungsform

Gemäß einem dritten Gesichtspunkt der Erfindung umfaßt eine aufladbare/entladbare Sekundärbatterie eine positive Elektrode, eine negative Elektrode, einen Elektrolyten, ein positives Gehäuse und einen positiven Stromsammel, wobei die positive Elektrode eine Schicht eines Elektrodenmaterials aus einem leitenden organischen Polymer, die an das positive Gehäuse oder den positiven Stromsammel mit einem ein entladbares Metalloxid und/oder Metallchalkogenid enthaltenden Klebemittel befestigt ist.

Das hier verwendete leitende organische Polymer wurde zuvor bei der ersten Ausführungsform der Erfindung beschrieben.

Das ein Metalloxid und/oder Chalkogenid enthaltende Klebemittel ist vorzugsweise eines, das dieselben Komponenten enthält wie das leitende Klebemittel B.

Bei dieser Ausführungsform enthält das leitende Klebemittel oftmals etwa 50 bis 1000, vorzugsweise etwa 300

bis 500, Gew.-Teile des Metalloxids und/oder Chalkogenids und etwa 30 bis 300, vorzugsweise etwa 50 bis 100, Gew.-Teile des leitenden Mittels, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Klebemittelbasis. Vorzugsweise liegt die Menge des mit dem leitenden Klebemittel vermischten Metalloxids und/oder Chalkogenids in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 100 bis etwa 3 : 1, vorzugsweise 5 : 100 bis 1 : 1 relativ zu dem aktiven Material in der positiven Elektrode vor, die mit dem Gehäuse oder Stromsammler mittels des Klebemittels verbunden wird. Bei einem Verhältnis von weniger als 1 : 100 ließen sich die Ziele der Erfindung nicht erreichen, während bei einem Verhältnis von mehr als 3 : 1 sich eine schlechte Klebemittelkraft ergeben würde oder dieses Verhältnis würde unter einem volumetrischen Gesichtspunkt zu einer Verkleinerung des aktiven Materials der positiven Elektrode führen.

Vierte Ausführungsform

Gemäß einem vierten Gesichtspunkt nach der Erfindung umfaßt die positive Elektrode eine Schicht eines Elektrodenmaterials aus einem entladbaren Metalloxid und/oder Metallchalkogenid, das teilweise oder vollständig mit einem ein leitendes organisches Polymer enthaltenden Klebemittel imprägniert ist.

Das hierbei verwendete Metalloxid, Metallchalkogenid und leitende organische Polymer sind dieselben wie vorstehend bei der ersten Ausführungsform der Erfindung beschrieben.

Das ein leitendes organisches Polymer enthaltende Klebemittel ist vorzugsweise dasselbe wie das leitende Klebemittel B, mit der Ausnahme, daß das Metalloxid und/oder Chalkogenid durch das leitende organische Polymer ersetzt wurde. Diese Klebemittelzusammensetzung wird im folgenden als leitendes Klebemittel C bezeichnet.

Oftmals enthält das leitende Klebemittel C etwa 10 bis 300, vorzugsweise etwa 50 bis 100 Gew.-Teile des leitenden organischen Polymers und etwa 10 bis 300, vorzugsweise etwa 50 bis 100 Gew.-Teile des leitenden Mittels, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Klebemittelbasis.

Vorzugsweise ist die positive Elektrode der vorstehend beschriebenen Bauweise an ein positives Gehäuse oder einen Stromsammler mittels eines leitenden Klebemittels A befestigt.

Fünfte Ausführungsform

Gemäß einem fünften Gesichtspunkt der Erfindung umfaßt die positive Elektrode eine Schicht eines Elektrodenmaterials aus einem entladbaren Metalloxid und/oder Metallchalkogenid, die an ein positives Gehäuse oder einen positiven Stromsammler mit einem ein leitendes organisches Polymer enthaltenden Klebemittel befestigt ist.

Das hier zu verwendete Metalloxid, Metallchalkogenid und das leitende organische Polymer sind dieselben wie zuvor bei der ersten Ausführungsform der Erfindung beschrieben.

Vorzugsweise ist das ein leitendes organisches Polymer enthaltende Klebemittel das leitende Klebemittel C.

Bei dieser Ausführungsform enthält das leitende Klebemittel C oftmals etwa 30 bis 300, vorzugsweise etwa 50 bis 100, Gew.-Teile des leitenden organischen Polymers und etwa 30 bis 300, vorzugsweise etwa 50 bis 100 Gew.-Teile des leitenden Mittels, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Klebemittelbasis. Vorzugsweise liegt die Menge des mit dem leitenden Klebemittel vermischten leitenden organischen Polymers in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 1000 bis etwa 1 : 2, vorzugsweise 1 : 1000 bis 1 : 10, relativ zu dem aktiven Material der positiven Elektrode, die an das Gehäuse oder den Stromsammler mittels des Klebemittels befestigt wird, vor. Ein Verhältnis von weniger als 1 : 1000 würde nicht zu den Zielen der Erfindung führen, während ein Verhältnis von mehr als 1 : 2 mit einer schwachen Klebemittelkraft verbunden wäre, oder dieses Verhältnis würde unter einem volumetrischen Gesichtspunkt zu einer Verkleinerung des aktiven Materials der positiven Elektrode führen.

Bezüglich der negativen Elektrode der erfindungsgemäßen Sekundärbatterie besteht keine besondere Einschränkung, obwohl Alkalimetalle, Legierungen von Alkalimetallen mit anderen Metallen und zusammengesetzte Materialien aus Lithium und Kohlenstoff wegen ihrer höheren Energiedichte bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind Legierungen von Lithium mit anderen Metallen aus Lithium und Kohlenstoff zusammengesetzte Materialien. Die Lithiumlegierungen umfassen solche Legierungen, die 1 bis 80 Gew.-% Lithium und wenigstens ein Metall enthalten, das ausgewählt ist aus den Elementen der Gruppe IIa, IIb, IIIa, IVa und Va des Periodensystems, vorzugsweise solche Lithiumlegierungen, die Al, In, Sn, Sb, Pb, Bi, Cd oder Zn oder eine Mischung aus zwei oder mehreren dieser Elemente enthalten.

Als Elektrolyt in der erfindungsgemäßen Sekundärbatterie wird oftmals eine aus einem Anion und Kation aufgebaute Verbindung gewählt. Beispiele umfassen LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiI , LiBr , LiCl , NaPF_6 , NaSbF_6 , NaAsF_6 , NaClO_4 , NaI , KPF_6 , KSbF_6 , KAsF_6 , KClO_4 , LiBF_4 , LiAlCl_4 , LiHF_2 , LiSCN , ZnSO_4 , ZnI_2 , ZnBr_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3 , KSCN , LiSO_3SC_2 , $(n\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{NAsF}_6$, $(n\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{NPF}_6$, $(n\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{NClO}_4$, $(n\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{HBF}_4$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NClO}_4$ und $(n\text{-C}_4\text{H}_7)_4\text{NI}$. Bevorzugt sind dabei LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 und Mischungen davon.

Diese Elektrolyten werden oftmals in Lösungen eingesetzt, wobei polare Lösungsmittel bevorzugt sind. Beispiele dieser Lösungsmittel umfassen Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Diethylcarbonat, Benzonitril, Acetonitril, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, γ -Butyrolacton, Triethylphosphat, Triethylphosphit, Dimethylsulfat, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Dimethoxyethan, Diethoxyethan, Polyethylen, Glykol, Sulfolan, Dichlorethan, Chlorbenzol und Nitrobenzol und Mischungen davon. Bevorzugt sind Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Diethylcarbonat, Dimethoxyethan, und γ -Butyrolacton allein oder deren Mischungen.

Der in der erfindungsgemäßen Sekundärbatterie verwendete Elektrolyt umfaßt weiterhin organische, feste Elektrolyte, die durch Imprägnieren solcher Polymere, wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Isocyanat-ver-

netztes Polyethylenoxid und einem Phosphazenenpolymer mit einer Ethylenoxid-Oligomerseitenkette mit den vorstehend erwähnten Elektrolytlösungen erhalten werden und anorganische feste Elektrolyte, beispielsweise leitfähige anorganische Verbindungen, wie Li_3N und LiBCl_4 , und Lithiumglasarten, wie Li_4SiO_4 und Li_3BO_3 .

Die erfindungsgemäße Sekundärbatterie wird im allgemeinen so aufgebaut, daß der Elektrolyt zwischen der positiven und negativen Elektrode angeordnet ist. Falls gewünscht, kann ein Separator zwischen der positiven und negativen Elektrode eingesetzt werden zur Verhinderung eines Kurzschlusses durch Elektrodenkontakt. Der Separator ist vorzugsweise ein poröses Material, das mit einem Durchlaß für den Elektrolyten ausgestattet ist, beispielsweise gewebte und nichtgewebte Stoffe, Netze und poröse Teile aus synthetischen Harzen, wie aus Polyethylen und Polypropylen und natürlichen Fasern.

Die Fig. 4, 5 und 6 zeigen Strukturdarstellungen der Sekundärbatterie gemäß den verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung.

Fig. 4 zeigt eine typische Sekundärbatterie vom Münztyp gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung. Die Batterie umfaßt eine positive Elektrode 14, einen Separator 20 und eine negative Elektrode 17 mit Sandwichstruktur. Ein positives Gehäuse 16 und ein negatives Gehäuse 18 sind paarweise passend zueinander angeordnet und definieren einen Zellraum. Das Sandwichteil, bestehend aus positiver Elektrode 14, Separator 20 und negativer Elektrode 17 ist im Zwischenraum der positiven und negativen Gehäuse 16 und 18 angeordnet. Eine ringförmige Dichtung 19 ist zwischen den Gehäusen 16 und 18 zur Ausbildung einer Dichtung dazwischen angeordnet. Bei dieser Ausführungsform umfaßt die positive Elektrode 14 eine erste oder leitende organische Polymerschicht 11, eine zweite oder Metalloxidschicht 12 und leitende Klebemittelschichten 13 und 15, wobei die erste Elektroden-schicht 11 mit der zweiten Elektroden-schicht 12 mittels der Klebemittelschicht 15 zur Ausbildung der positiven Schichtelektrode 14 verbunden ist und mittels der Klebemittelschicht 13 an dem positiven Gehäuse 16 befestigt ist.

Die Batterie gemäß Fig. 5 umfaßt eine positive Elektrode 21, einen Separator 27 und eine negative Elektrode 24 in Sandwichstruktur. Ein Paar positiver und negativer Gehäuse 23 und 25 ist paarweise passend zueinander angeordnet und definieren den Zellraum. Das Sandwichteil aus positiver Elektrode 21, Separator 27 und negativer Elektrode 24 ist im Raum zwischen dem positiven und negativen Gehäuse 23 und 27 angeordnet, während die positive Elektrode 21 an das positive Gehäuse 23 mittels einer Klebemittelschicht 22 befestigt ist. Eine ringförmige Dichtung 26 ist zwischen den Gehäusen 23 und 27 zur Ausbildung einer Dichtung dazwischen angeordnet.

Die Batterie gemäß Fig. 6 umfaßt eine positive Elektrode 31, eine leitende Klebemittelschicht 32, ein positives Gehäuse 33, eine negative Elektrode 34, ein negatives Gehäuse 35, eine Dichtung 36 und einen Separator 37 in derselben Anordnung wie in Fig. 5 gezeigt.

Beispiele

Beispiele der Erfindung sind zusammen mit Vergleichsbeispielen zur Veranschaulichung der Erfindung und ohne diese zu beschränken angegeben. In Beispiel C bedeutet MnO_2 chemisch synthetisiertes MnO_2 , in Beispiel E bedeutet MnO_2 elektrolytisches MnO_2 und PAn bedeutet Polyanilin, V Volt und mA Milliampere.

Beispiel 1

Ein Elektrodenmaterial wurde hergestellt durch Leiten eines konstanten Stromflusses über ein rostfreies Stahlgitter oder Stahlnetz (SUS 316) mit einer Stromdichte von 6 mA/cm^2 in wäßriger Lösung, enthaltend 1 Mol/l Anilin und 2 Mol/l HBF_4 , wobei Anilin polymerisiert und auf dem Gitter oder Netz niedergeschlagen wurde. Der Polyanilinniederschlag auf dem Stahlgitter wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 15 mm gestanzt.

Ein weiteres Elektrodenmaterial wurde hergestellt durch sechsstündiges Hitzebehandeln von chemisch synthetisiertem Mangandioxid bei einer Temperatur von 375°C , Vermischen von 100 Gew.-Teilen Mangandioxid, 10 Gew.-Teilen Graphit als leitendes Mittel und 5 Gew.-Teilen Teflonpulver als Bindemittel und Formen der Mischung unter Druck zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 15 mm.

Ein leitendes Klebemittel wurde hergestellt durch Vermischen und Dispergieren eines hochleitenden Kohlenstoffpulvers, eines Polyacrylsäurebindemittels und destilliertem Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 2 : 1 : 8. Unter Verwendung dieses Klebemittels wurde die Polyanilinscheibe mit der Mangandioxidscheibe verbunden unter Ausbildung einer positiven Schichtelektrode.

Eine Sekundärbatterie vom Münztyp, wie in Fig. 4 gezeigt, wurde zusammengebaut durch Einsetzen einer positiven Elektrode 14 in ein positives Gehäuse 16, wobei eine Elektroden-schicht 11 aus Polyanilin angrenzend an eine Innenfläche des positiven Gehäuses angeordnet ist und die Elektrode 14 mit dem positiven Gehäuse 16 mittels des leitenden Klebemittels befestigt ist.

Die negative Elektrode 17 bestand aus einer Scheibe aus einer Lithium-Aluminium-Legierung und hatte einen Durchmesser von 15 mm. Als Elektrolytlösung wurde eine Mischung aus Propylencarbonat und Dimethoxyethan (Vol.-Verhältnis 1 : 1), enthaltend 3 Mol/l LiBF_4 , eingesetzt.

Wie in Fig. 4 näher erläutert, umfaßt die positive Elektrode 14 eine Elektroden-schicht 11 aus Polyanilin, eine Elektroden-schicht 12 aus Mangandioxid und leitende Klebemittelschichten 13 und 15, wobei die Elektroden-schicht 11 aus Polyanilin mittels einer Klebemittelschicht 15 mit der Elektroden-schicht 12 aus Mangandioxid verbunden ist zur Ausbildung einer positiven Schichtelektrode 14 und an dem positiven Gehäuse 16 mittels der Klebemittelschicht 13 befestigt ist.

Die so hergestellte Batterie wurde einem Pulsentladungstest unterzogen, wobei die Entladung eines Stroms von 5 mA während 40 ms in Intervallen von 100 ms bei Temperaturen von 25°C und -10°C wiederholt wurde.

Zur Ermittlung der Pulsentladungseigenschaften der Batterie wurde die Batteriespannung sowohl vor dem Test als auch direkt nach der fünften Pulsentladung gemessen, um die Differenz (ΔV) zwischen beiden zu bestimmen. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 aufgeführt. Hierbei zeigt ein niedriger ΔV -Wert eine bessere Pulsentladungseigenschaft an.

Eine oben beschriebene, frisch hergestellte Batterie wurde einem Zyklustest unter folgenden Bedingungen unterzogen: Ladungsspannung 3,5 V, Ladungswiderstand 100 Ω , Ladungszeit 15 Stunden, Entladungswiderstand 5 k Ω und Entladungsspannung am Schluß 0,5 V. Das Ergebnis des Zyklustests ist ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Hierbei zeigen mehr Zyklen eine bessere Zykluswirksamkeit an.

Beispiel 2

Eine Sekundärbatterie derselben Bauweise wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde hergestellt, mit der Ausnahme, daß die das Mangandioxid enthaltende Elektroden-schicht mit dem positiven Gehäuse verbunden war.

Die Batterie wurde Pulsentladungs- und Zyklustests unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiele 3 bis 10

Sekundärbatterien derselben Bauart wie in Beispiel 1 beschrieben wurden hergestellt, mit der Ausnahme, daß das chemisch synthetisierte Mangandioxid durch ein elektrolytisches Mangandioxid, LiV_3O_8 , V_2O_5 , LiCoO_2 , CrO_3 , TiO_2 , MoS_2 und TiS_2 ersetzt wurde.

Jede Batterie wurde den Pulsentladungs- und Zyklustests unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Vergleichsbeispiele 1 bis 2

Sekundärbatterien derselben Bauart, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden hergestellt mit der Ausnahme, daß die positive Schichtelektrode durch eine positive Elektrode ersetzt wurde, die nur aus einem Polyanilinblatt bestand und durch eine positive Elektrode, die im wesentlichen aus chemisch synthetisiertem Mangandioxid bestand.

Jede Batterie wurde den Pulsentladungs- und Zyklustests unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Positives Elektrodenmaterial		ΔV (Volt)		Zyklus- lebensdauer (Zyklen)
	Separatorseite	Positive Gehäusesseite	25° C	- 10° C	
Beispiel					
1	C. MnO_2	PAn	0,210	0,670	50
2	PAn	C. MnO_2	0,210	0,770	35
3	E. MnO_2	PAn	0,210	0,650	50
4	LiV_3O_8	PAn	0,250	0,720	48
5	V_2O_5	PAn	0,240	0,700	55
6	LiCoO_2	PAn	0,220	0,700	40
7	CrO_3	PAn	0,250	0,770	48
8	TiO_2	PAn	0,270	0,800	45
9	MoS_2	PAn	0,260	0,750	55
10	TiS_2	PAn	0,240	0,710	53
Vergleichs- beispiel					
1	C MnO_2	C MnO_2	0,200	0,650	20
2	PAn	PAn	0,420	1,130	100

Wie sich aus Tabelle 1 ergibt, befriedigen nur solche Batterien mit den positiven Schichtelektroden sowohl die Pulsentladungs- und Zykluslebensdauererfordernisse.

Die Sekundärbatterien gemäß den Beispielen besitzen eine sehr hohe Anfangsentladungskapazität und besitzen weiterhin eine stabile Ladungs/Entladungswirksamkeit von dem zweiten Zyklus zu nachfolgenden Zyklen über einen verlängerten Zeitraum. Die erhöhte Anfangsentladungskapazität gestattet die Aufrechterhaltung der Entladungskapazität der Batterien nach dem Gebrauch, selbst wenn sie in elektrischen Geräten für lange Zeit bei der Lagerung eingebaut sind. Wenn sie einmal im Gebrauch sind, behalten sie ihre stabile Ladungs/Entladungswirksamkeit über einen längeren Zeitraum. Der Pulsentladungstest zeigt auch, daß die Batterien gemäß der Beispiele eine verbesserte Pulsentladung besitzen. Dies zeigt an, daß sie vorteilhaft als Energieversorgung für elektrische Geräte zum Einsatz kommen, die eine Erzeugung und Übertragung digitaler Signale erfordern.

Beispiel 11

Ein Elektrodenmaterial wurde hergestellt durch Leiten eines konstanten Stromflusses über ein rostfreies Stahlgitter oder Netz (SUS 316) bei einer Stromdichte von 6 mA/cm² in wäßriger Lösung, enthaltend 1 Mol/l Anilin und 2 Mol/l HBF₄, wobei Anilin polymerisiert und auf dem Gitter oder Netz niedergeschlagen wird. Der Polyanilinniederschlag auf dem Stahlgitter wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 15 mm gestanzt.

Ein leitendes Klebemittel wurde hergestellt durch Mischen und Dispergieren von chemisch synthetisiertem Mangandioxid, das 6 Stunden bei einer Temperatur von 375°C hitzebehandelt wurde, mit Ruß, Polyacrylsäure und Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 5 : 4 : 2 : 10.

Eine Sekundärbatterie vom Münzttyp, wie in Fig. 5 gezeigt, wurde zusammengebaut durch Befestigen einer positiven Elektrode 21 in Form einer Polyanilinscheibe an ein positives Gehäuse 23 mittels einer Schicht 22 aus einem leitenden Klebemittel.

Die negative Elektrode 24 bestand aus einer Scheibe aus einer Lithium-Aluminium-Legierung mit einem Durchmesser von 15 mm. Als Elektrolytlösung wurde eine Mischung aus Propylencarbonat und Dimethoxyethan (Vol.-Verhältnis 1 : 1), enthaltend 3 Mol/l LiBF₄, eingesetzt.

Die derart hergestellte Batterie wurde einem Pulsentladungstest unterzogen, wobei die Entladung bei einem Stromfluß von 5 mA für 40 ms in Intervallen von 100 ms bei Temperaturen von 25°C und -10°C wiederholt wurden. Zur Ermittlung der Pulsentladungseigenschaft der Batterie wurde die Batteriespannung sowohl direkt vor der fünften Pulsentladung als auch am Ende des Tests zur Bestimmung der Differenz (ΔV) zwischen beiden bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiele 12 bis 19

Sekundärbatterien derselben Bauweise wie in Beispiel 11 beschrieben wurden hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle des chemisch synthetisierten Mangandioxids elektrolytisches Mangandioxid LiV₃O₈, V₂O₅, LiCoO₂, CrO₃, TiO₂, MoS₂ und TiS₂ unabhängig voneinander in das leitende Klebemittel eingemischt wurden.

Jede Batterie wurde dem Pulsentladungstest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 3

Eine Sekundärbatterie derselben Bauart, wie in Beispiel 11 beschrieben, wurde hergestellt mit der Ausnahme, daß das leitende Klebemittel frei von Metalloxid oder Chalkogenid war.

Die Batterie wurde dem Pulsentladungstest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

	Material im Klebe- mittel	Positive Elektrode	ΔV (Volt) 25°C	-10°C
Beispiel				
11	C. MnO ₂	PAn	0,150	0,650
12	E. MnO ₂	PAn	0,150	0,650
13	LiV ₃ O ₈	PAn	0,180	0,670
14	V ₂ O ₅	PAn	0,200	0,680
15	LiCoO ₂	PAn	0,160	0,650
16	CrO ₃	PAn	0,210	0,700
17	TiO ₂	PAn	0,220	0,750
18	MoS ₂	PAn	0,200	0,700
19	TiS ₂	PAn	0,190	0,680
Vergleichs- beispiel				
3		PAn	0,400	1,030

Wie sich aus Tabelle 2 ergibt, erfüllen die Batterien der Beispiele das Pulsentladungserfordernis.

Beispiel 20

Eine positive Elektrode wurde hergestellt durch sechsstündiges Hitzebehandeln von chemisch synthetisiertem Mangandioxid. Vermischen mit 100 Gew.-Teilen des Mangandioxids, 10 Gew.-Teilen Graphit als leitendes Mittel und 5 Gew.-Teilen Teflonpulver als Bindemittel und durch Formen der Mischung unter Druck zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 15 mm.

Polyanilinpulver wurde hergestellt durch Leiten eines konstanten Stromflusses über ein rostfreies Stahlgitter oder Netz (SUS 316) bei einer Stromdichte von 6 mA/cm² in wäßriger Lösung, enthaltend 1 Mol/l Anilin und 2 Mol/l HBF₄, wobei das Anilin polymerisiert und auf dem Gitter oder Netz niedergeschlagen wurde. Der

Polyanilinniederschlag wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, zu Pulver verrieben und anschließend getrocknet.

Ein leitendes Klebemittel wurde durch Vermischen des Polyanilinpulvers, mit Ruß, Polyacrylsäure und Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 : 2 : 10 hergestellt.

5 Eine in Fig. 6 gezeigte Sekundärbatterie vom Münztyp wurde zusammengesetzt durch Befestigen einer positiven Elektrode 31 in Form einer Mangandioxid enthaltenden Scheibe an ein positives Gehäuse 33 mittels einer Schicht 32 aus dem leitenden Klebemittel.

Die negative Elektrode 34 bestand aus einer Scheibe aus einer Lithium-Aluminium-Legierung mit einem Durchmesser von 15 mm. Als Elektrolytlösung wurde eine Mischung aus Propylencarbonat und Dimethoxyethan (Vol.-Verhältnis 1 : 1), enthaltend 3 Mol/l LiBF_4 , verwendet.

Die auf diese Weise hergestellte Batterie wurde einem Zyklustest unter folgenden Bedingungen unterzogen: Ladungsspannung 3,5 V, Ladungswiderstand 100 Ω , Ladungszeit 15 Stunden, Entladungswiderstand 5 k Ω und Entladungsspannung am Schluß 0,5 V.

Die Ergebnisse des Zyklustests sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiele 21 bis 28

20 Sekundärbatterien der in Beispiel 20 beschriebenen Bauweise wurden hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle des chemisch synthetisierten Mangandioxids elektrolytisches Mangandioxid, LiV_3O_8 , V_2O_5 , LiCoO_2 , CrO_3 , TiO_2 , MoS_2 und TiS_2 unabhängig voneinander zur Bildung positiver Elektroden verwendet wurden.

Jede Batterie wurde dem Zyklustest unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 4

25 Eine Sekundärbatterie mit demselben Aufbau wie in Beispiel 20 wurde hergestellt, mit der Ausnahme, daß das leitende Klebemittel frei von Polyanilin war.

Die Batterie wurde dem Zyklustest unterzogen. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 3.

Tabelle 3

	Material im Klebe- mittel	Positive Elektrode	Zyklus- lebensdauer (Zyklen)
Beispiel			
20	PAn	C. MnO_2	35
21	PAn	E. MnO_2	33
22	PAn	LiV_3O_8	31
23	PAn	V_2O_5	38
24	PAn	LiCoO_2	30
25	PAn	CrO_3	30
26	PAn	TiO_2	34
27	PAn	MoS_2	35
28	PAn	TiS_2	36
Vergleichs- beispiel			
4	—	C. MnO_2	22

50 Wie sich aus Tabelle 3 ergibt, erfüllen Batterien, die das Polyanilin enthaltende leitende Klebemittel verwenden, die Zykluslebensdauererfordernis.

Beispiel 29

55 Eine positive Elektrode wurde hergestellt durch Leiten eines konstanten Stromflusses über ein rostfreies Stahlgitter oder Netz (SUS 316) bei einer Stromdichte von 6 mA/cm² in einer wäßrigen Lösung, enthaltend 1 Mol/l Anilin und 2 Mol/l HBF_4 , wobei Anilin polymerisiert und auf dem Gitter oder Netz niedergeschlagen wird. Der Polyanilinniederschlag auf dem Stahlgitter wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 15 mm gestanzt.

60 Eine Imprägnierungszusammensetzung oder eine leitende Klebemittelzusammensetzung wurde hergestellt durch Mischen von chemisch synthetisiertem Mangandioxid, das 6 Stunden bei einer Temperatur von 375°C hitzebehandelt wurde, mit Ruß, Polyacrylsäure und Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 11 : 2 : 1 : 19.

Die positive Elektrode aus Polyanilin wurde mit der Zusammensetzung imprägniert und anschließend 6 Stunden bei einer Temperatur von 100°C hitzgetrocknet.

65 Eine Sekundärbatterie vom Münz-Typ wurde aufgebaut durch Befestigen der positiven Elektrode aus Polyanilin an ein positives rostfreies Stahlgehäuse (SUS 444) mittels demselben leitenden Klebemittel, das in Beispiel 1 verwendet wurde. Die negative Elektrode bestand aus einer Scheibe aus einer Lithium-Aluminium-Legierung

mit einem Durchmesser von 15 mm. Als Elektrolytlösung wurde eine Mischung aus Propylencarbonat und Dimethoxyethan (Vol.-Verhältnis 1 : 1), enthaltend 3 Mol/l LiBF₄, eingesetzt.

Die so hergestellte Batterie wurde bezüglich ihrer Anfangs-Kapazität vermessen. Die Testbedingungen waren: Ladespannung 3,5 V, Ladewiderstand 100 Ω, Ladezeit 15 Stunden, Entladungswiderstand 5 kΩ und Entladungsspannung am Schluß 0,5 V.

Das Ergebnis ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiele 30 bis 36

Sekundärbatterien derselben Bauart, wie in Beispiel 29 beschrieben, wurden hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle des chemisch synthetisierten Mangandioxids elektrolytisches Mangandioxid, LiV₃O₈, V₂O₅, CrO₃, TiO₂, MoS₂ und TiS₂ unabhängig voneinander in die Imprägnierungszusammensetzungen eingemischt wurden.

Jede Batterie wurde bezüglich ihrer Anfangskapazität vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 5

Eine Sekundärbatterie derselben Bauweise wie in Beispiel 29 wurde hergestellt, mit der Ausnahme, daß die positive Elektrode aus Polyanilin ohne eine Imprägnierung verwendet wurde.

Die Batterie wurde bezüglich ihrer Anfangskapazität vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

	Positive Elektrode Imprägnier- mittel	Basis- material	Anfangs- kapazität (mAh)
Beispiel			
29	C. MnO ₂	PAn	5,0
30	E. MnO ₂	PAn	5,0
31	LiV ₃ O ₈	PAn	4,8
32	V ₂ O ₅	PAn	5,5
33	CrO ₃	PAn	4,8
34	TiO ₂	PAn	4,5
35	MoS ₂	PAn	4,5
36	TiS ₂	PAn	4,3
Vergleichs- beispiel			
5	—	PAn	3,7

Wie sich aus Tabelle 4 ergibt, führt die Imprägnierung der positiven Elektrode aus Polyanilin mit Metalloxid oder Chalkogenid zu einer wirksamen Verbesserung der Anfangskapazität der Batterien.

Beispiel 37

Ein positives Elektrodenmaterial wurde hergestellt durch sechsständiges Hitzebehandeln von chemisch synthetisiertem Mangandioxid bei einer Temperatur von 375°C. Vermischen von 100 Gew.-Teilen des Mangandioxids mit 10 Gew.-Teilen Graphit als leitendes Mittel und 5 Gew.-Teilen Teflonpulver als Bindemittel und Formen der Mischung unter Druck zu einer Scheibe mit einem Durchmesser von 15 mm.

Das Polyanilinpulver wurde hergestellt durch Leiten eines konstanten Stromflusses über ein rostfreies Stahlgitter oder Netz (SUS 316) bei einer Stromdichte von 6 mA/cm² in einer wäßrigen Lösung, enthaltend 1 Mol/l Anilin und 2 Mol/l HBF₄, wobei Anilin polymerisiert und auf dem Gitter oder Netz niedergeschlagen wurde. Der Polyanilinniederschlag wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, zu Pulver verrieben und anschließend getrocknet.

Eine Imprägnierungszusammensetzung wurde hergestellt durch Vermischen von Polyanilinpulver mit Ruß, Polyacrylsäure und Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 2 : 1 : 2 : 10.

Die positive Elektrode auf Mangandioxidbasis wurde mit der Zusammensetzung imprägniert und anschließend 6 Stunden bei einer Temperatur von 100°C hitzegetrocknet.

Eine Sekundärbatterie vom Münztyp wurde aufgebaut durch Verbinden der positiven Elektrode auf Mangandioxidbasis mit einem positiven Gehäuse mittels des in Beispiel 1 verwendeten leitenden Klebemittels. Die negative Elektrode bestand aus einer Scheibe aus einer Lithium-Aluminium-Legierung mit einem Durchmesser von 15 mm. Als Elektrolytlösung wurde eine Mischung aus Propylencarbonat und Dimethoxyethan (Vol.-Verhältnis 1 : 1), enthaltend 3 Mol/l LiBF₄, eingesetzt.

Die so hergestellte Batterie wurde einem Zylustest unterzogen. Die Testbedingungen waren: Ladespannung 3,5 V, Ladewiderstand 100 Ω, Ladezeit 15 Stunden, Entladungswiderstand 5 kΩ und Entladungsspannung am Schluß 0,5 V.

Das Ergebnis ist in Tabelle 5 aufgeführt.

Beispiele 38 bis 44

Sekundärbatterien der in Beispiel 37 beschriebenen Bauart wurden hergestellt, mit der Ausnahme, daß anstelle von chemisch synthetisiertem Mangandioxid elektrolytisches Mangandioxid, LiV_3O_8 , V_2O_5 , CrO_3 , TiO_2 , MoS_2 und TiS_2 unabhängig voneinander zur Bildung der positiven Elektroden eingesetzt wurden.

Jede Batterie wurde einem Zyklustest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 6

Eine Sekundärbatterie der in Beispiel 37 beschriebenen Bauart wurde hergestellt, mit der Ausnahme, daß die positive Elektrode auf Mangandioxidbasis ohne Imprägnierung verwendet wurde.

Die Batterie wurde einem Zyklustest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

	Positive Elektrode Imprägnier- mittel	Basis- material	Zyklus- lebensdauer (Zyklen)
Beispiel			
37	PAn	C. MnO_2	35
38	PAn	E. MnO_2	33
39	PAn	LiV_3O_8	31
40	PAn	V_2O_5	38
41	PAn	CrO_3	30
42	PAn	TiO_2	34
43	PAn	MoS_2	35
44	PAn	TiS_2	36
Vergleichs- beispiel 6	—	C. MnO_2	22

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, daß die Imprägnierung des positiven Elektrodenmaterials auf Metalloxid, oder Chalkogenidbasis mit Polyanilin wirksam ist, um die Zykluslebensdauer der Batterie zu verbessern.

Obwohl die positive Elektrode an das positive Gehäuse mittels eines Klebemittels bei den Batterien gemäß den Fig. 4 bis 6 befestigt ist, kann die positive Elektrode mit einem positiven Stromsammler verbunden sein, wie in Fig. 7 gezeigt. Die Ausführungsform gemäß Fig. 7 umfaßt eine positive Elektrode 41, eine leitende Klebemittelschicht 42, einen positiven Stromsammler 43, ein positives Gehäuse 44, eine negative Elektrode 45, ein negatives Gehäuse 46, einen Dichtring 47 und einen Separator oder eine Trennschicht 48.

Patentansprüche

1. Aufladbare/entladbare Sekundärbatterie mit einer positiven Elektrode, eine negative Elektrode und einem Elektrolyten, **dadurch gekennzeichnet**, daß die positive Elektrode (14) ein zusammengesetztes Elektrodenmaterial mit Schichtstruktur umfaßt, bestehend aus einer ersten Schicht (11) eines Elektrodenmaterials aus einem leitenden organischen Polymer und einer darauf angeordneten zweiten Schicht (12) eines Elektrodenmaterials, enthaltend ein entladbares Metalloxid und/oder Metallchalkogenid.

2. Sekundärbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und zweite Schicht (11, 12) des Elektrodenmaterials mittels eines Kohlenstoff enthaltenden, leitenden Klebemittels (13) verbunden sind.

3. Sekundärbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht (11) des Elektrodenmaterials an der Seite eines positiven Gehäuses oder eines positiven Stromsammlers (16) aufgebracht ist.

4. Sekundärbatterie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode (14) an ein positives Gehäuse oder einen positiven Stromsammler (16) mittels eines Kohlenstoffs enthaltenden, leitenden Klebemittels (13) befestigt ist.

5. Aufladbare/entladbare Sekundärbatterie mit einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode und einem Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode (21, 31, 41) eine aus einem leitenden organischen Polymer bestehende Schicht eines Elektrodenmaterials umfaßt, die wenigstens teilweise mit einem ein entladbares Metalloxid und/oder Metallchalkogenid enthaltenden Klebemittel imprägniert ist.

6. Sekundärbatterie nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrodenmaterial vollständig mit dem Klebemittel imprägniert ist.

7. Sekundärbatterie nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode (21, 31, 41) an ein positives Gehäuse oder einen positiven Stromsammler (23, 33, 44) mit einem Kohlenstoff enthaltenden Klebemittel befestigt ist.

8. Aufladbare/entladbare Sekundärbatterie mit einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode, einem Elektrolyten, einem positiven Gehäuse und einem positiven Stromsammler, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode (21, 31, 41) eine auf einem leitenden organischen Polymer basierende Schicht eines

Elektrodenmaterials umfaßt, die an das positive Gehäuse oder den positiven Stromsammler (23, 33, 43, 44) mit einem ein entladbares Metalloxid und/oder Metallchalkogenid enthaltenden Klebemittel befestigt ist.

9. Aufladbare/entladbare Sekundärbatterie mit einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode und einem Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode (21, 31, 41) eine auf einem entladbaren Metalloxid und/oder Metallchalkogenid basierende Schicht eines Elektrodenmaterials enthält, die wenigstens teilweise mit einem ein leitendes organisches Polymer enthaltenden Klebemittel befestigt ist. 5

10. Sekundärbatterie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrodenmaterial vollständig mit dem Klebemittel imprägniert ist.

11. Sekundärbatterie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode (21, 31, 41) an das positive Gehäuse oder den positiven Stromsammler (23, 33, 43, 44) mittels eines Kohlenstoff enthaltenden, leitenden Klebemittels (22, 32, 42) befestigt ist. 10

12. Aufladbare/entladbare Sekundärbatterie mit einer positiven Elektrode, einer negativen Elektrode und einem Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß die positive Elektrode (21, 31, 41) eine Schicht eines Elektrodenmaterials aus einem entladbaren Metalloxid und/oder Metallchalkogenid ist, die an ein positives Gehäuse oder einen positiven Stromsammler (23, 33, 43, 44) mittels eines ein leitendes organisches Polymer enthaltenden Klebemittels befestigt ist. 15

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

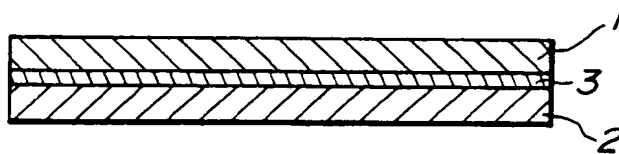


FIG. 2

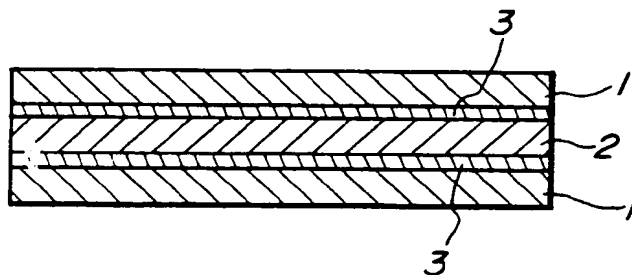


FIG. 3

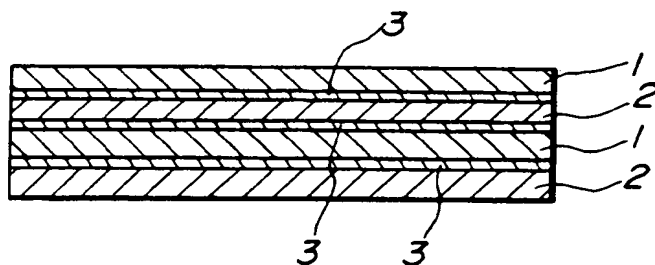


FIG. 4

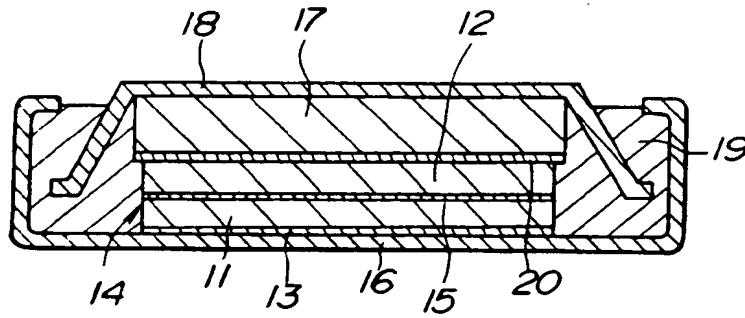


FIG. 5

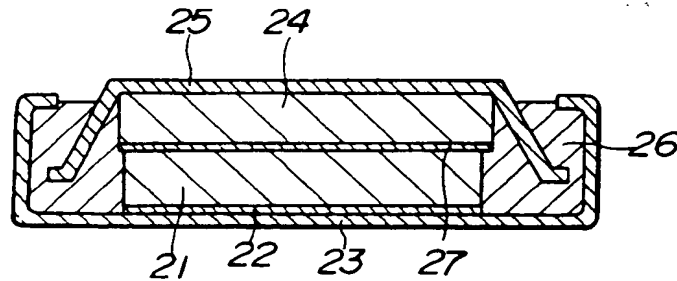


FIG. 6

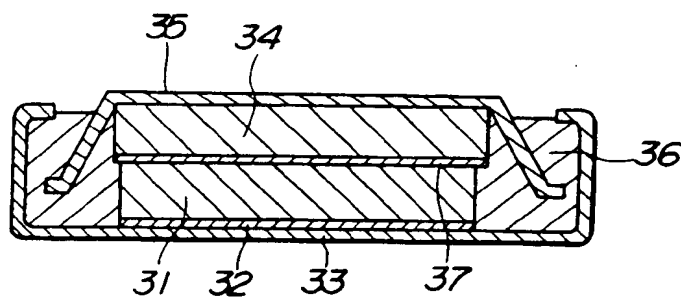


FIG. 7

